UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE KINETIK DER HYDRATATION DES NINHYDRINS MIT HILFE DER DRUCKSPRUNG-METHODE

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

WILHELM KNOCHE

aus Mettmann

Göttingen 1964

1965

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544315_0053

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE KINETIK DER HYDRATATION DES NINHYDRINS MIT HILFE DER DRUCKSPRUNG-METHODE

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Wilhelm KNOCHE
aus Mettmann

Göttingen 1964

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

D 7

Referent: Prof. Dr. H. STREHLOW

Korreferent: Prof. Dr. W. JOST

Tag der mündlichen Prüfung: 25. 2. 1965

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Dezember 1962 bis zum November 1964 im Max-Planck-Institut für physikalische Chemie in Göttingen unter der Leitung von Herrn Professor Dr. H. STREHLOW und Herrn Dr. H. WENDT, denen ich für wertvolle Hinweise und anregende Diskussionen danke, angefertigt.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
I,1	Einleitung	1
I,2	Drucksprungverfahren	2
II	Apparativer Aufbau	
II,1	Aufbau des Autoklaven	6
II,2	Berstdruck und Druckabfall	7
II,3	Triggern des Oszillographen, das Signal des elektromechanischen Wandlers	9
II,4	Temperaturmessung und Temperatursprung beim Drucksprung	13
II,5	Störungen	16
II,6	Elektrische Meßanordnung	20
III	Die Kinetik der Dehydratation des Ninhydrins	
III,1	Ergebnisse aus polarographischen Messungen	26
III,2	Die kinetische Gleichung	27
III,3	Die Änderung des spezifischen Widerstandes der Lösung	31
III,4	Meßergebnisse	37
	Zusammenfassung	45
	Literatur	49

I,1 Einleitung

Die einfachste Art, die Kinetik einer chemischen Reaktion zu untersuchen, ist, die Reaktionspartner zusammenzugeben, gut zu mischen, dann Proben zu entnehmen und zu analysieren, um damit den Fortschritt der Reaktion zu verfolgen. Auf diese Weise können Reaktionen untersucht werden, deren Reaktionszeiten länger als etwa 10 sec sind. Mit der Einführung des Mischrohres[1] konnte der Zeitbereich bis auf 1 msec ausgedehnt werden.

Erst in den letzten zehn Jahren wurden Methoden entwickelt, die gestatten, noch schnellere Reaktionen zu untersuchen. Hier sind zu nennen:

1) Die elektrochemischen Methoden[2], bei denen die chemische Reaktion mit der Diffusion oder Ionenwanderung der Reaktionspartner konkurriert und aus dem stationären Zustand des Systems Informationen über die Reaktionsgeschwindigkeiten gewonnen werden (1 bis 10^{-6} sec).

2) Die Elektronen-Spin-Resonanz- und Kern-Resonanz-Methode[2], bei der die Linienbreite mit der Lebensdauer eines chemischen Prozesses in Beziehung steht (1 bis 10^{-9} sec).

3) Die Blitzlicht-Photolyse-Methode[3], bei der durch die Einstrahlung instabile Produkte entstehen, deren Verschwinden beobachtet wird (1 bis 10^{-6} sec).

4) Die Relaxationsmethoden[4] (10 bis 10^{-8} sec), die im folgenden näher behandelt werden.

In Klammern ist jeweils angegeben, in welchem Zeitbereich die einzelnen Methoden angewendet werden können.

Durch schnelles Ändern eines äußeren Parameters, der Temperatur, des Druckes oder der elektrischen Feldstärke wird bei den Relaxationsmethoden das Gleichgewicht einer Reaktion gestört. Diese Gleichgewichtsstörung wird entweder durch eine sprungartige oder durch periodische Änderung des äußeren Parameters erzeugt; im ersten Fall wird die Neueinstellung des Gleichgewichtes z.B. konduktometrisch oder spektrophotometrisch verfolgt, im zweiten Fall die durch die Phasenverschiebung zwischen externen und internen Parametern verursachte Absorption oder Dispersion stationär beobachtet.

Diese Arbeit berichtet über Messungen am Gleichgewichtssystem Ninhydrin-Triketoindan in Wasser, die mit der von STREHLOW und BECKER[5] entwickelten Drucksprungapparatur durchgeführt wurden; dabei wird der Ablauf der Reaktion konduktometrisch verfolgt. Die Empfindlichkeit der Apparatur mußte erhöht werden, da die relativen Widerstandsänderungen beim Drucksprung zum Teil kleiner als 10^{-4} waren. Außerdem wurde versucht, den Meßbereich der Anordnung zu kürzeren Zeiten hin auszudehnen. Die dabei auftretende Schwierigkeit, das Anzeigegerät unverzögert zu triggern, konnte behoben und die Störungen, die durch Druckschwankungen unmittelbar nach dem Drucksprung entstehen, konnten eliminiert werden. Weiterhin wurde die Thermostatierung der Apparatur verbessert und der mit dem Drucksprung entstehende Temperaturausgleich untersucht.

I,2 Drucksprungverfahren

Wird der Druck p auf ein Gleichgewichtssystem sehr schnell

und damit adiabatisch geändert, so ändert sich die Gleichgewichtskonstante K gemäß

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$$

d.h.,
$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_S = -\frac{\Delta V}{RT} + \frac{\Delta H}{RT^2}\frac{\alpha T}{c_p \rho} \qquad (1)$$

dabei ist T die Temperatur

ΔV das Reaktionsvolumen

ΔH die Reaktionsenthalpie

R die Gaskonstante

α der thermische Ausdehnungskoeffizient

ρ die Dichte

c_p die spezifische Wärme bei konstantem Druck.

Bei einer Ionenreaktion in einer Lösung ändert sich mit den Konzentrationsverschiebungen auch der spezifische Widerstand der Lösungen. Daher läßt sich die Änderung der Konzentrationen verfolgen, indem der Drucksprung auf die Lösung in einer Leitfähigkeitszelle ausgeübt wird, deren Widerstandsänderung in einer WHEATSTONE-Brücken-Anordnung auf einem Oszilloskop beobachtet wird.

Der Widerstand der Elektrolytlösung ist

$$R = \frac{1}{q\sigma} = \frac{1\ V}{q\Sigma\ n_i\ z_i\ \lambda_i}$$

wobei $\frac{1}{q}$ die Zellkonstante, V das spezifische Volumen der Lösung, n_i die Anzahl pro Volumeneinheit der Ionen der Sorte i, z_i deren Wertigkeit und λ_i deren Beweglichkeit ist.

Läuft die Reaktion langsam verglichen mit der für den Druck-

sprung benötigten Zeit ab, so haben die Reaktionspartner unmittelbar nach dem Drucksprung nicht die Konzentration, die dem neuen Gleichgewichtswert entspricht. Ist die Verschiebung des Gleichgewichtes beim Drucksprung klein genug, so stellt sich der neue Gleichgewichtszustand unabhängig von der Kinetik der Reaktion nach einem kinetischen Gesetz erster Ordnung ein.

Beim Drucksprung ändert sich der Widerstand nicht nur, weil durch die Verschiebung eines chemischen Gleichgewichtes Anzahl und Art der Ladungsträger geändert werden, sondern auch, weil die die Beweglichkeit der Ionen beeinflussenden Parameter, die Viskosität, die Dielektrizitätskonstante und die Temperatur sowie das spezifische Volumen und damit die Konzentrationen druckabhängig sind.

Diese Parameter folgen jedoch der Druckänderung unverzögert, so daß sie die Messung der Relaxationszeiten nicht stören, wenn diese nur lang sind gegen die für den Drucksprung benötigte Zeit.

Beim Drucksprung ändert sich die Temperatur der Elektrolytlösung, so daß danach ein Temperaturausgleich mit dem thermostatierten Autoklaven stattfindet. Die dadurch verursachte Widerstandsänderung stört die Messungen, sie läßt sich jedoch weitgehend kompensieren, indem man in der WHEATSTONE-Brücke als zweiten variablen Widerstand eine gleich gebaute Leitfähigkeitszelle schaltet und den Drucksprung auf beide Zellen ausübt. Die zweite Zelle füllt man mit einer Elektrolytlösung, in der sich kein druckabhängiges Gleichgewicht befindet. Die durch die Änderung der Temperatur bedingte Widerstandsänderung ist dann in beiden

Zellen annähernd gleich.

Apparativer Aufbau

II,1 Aufbau des Autoklaven

Der Drucksprung wird in einem Autoklaven (s. Abb. 1) erzeugt. In einer Druckkammer, deren Durchmesser und deren Höhe je 30 mm betragen, befinden sich die Meßzellen, kleine zylindrische Gefäße mit einem Volumen von 1/2 bis 1 ccm.

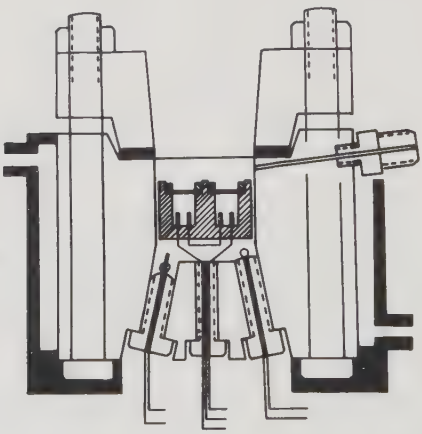


Abb. 1
Autoklav mit Leitfähigkeitszellen, Temperaturfühler und piezoelektrischem Kristall

Die Druckkammer wird mit Petroleum gefüllt, mit einer Berstscheibe abgedeckt und drucksicher verschlossen.

Die Meßzellen werden mit Polyäthylenmembranen abgedeckt und mit Ringschrauben verschlossen, um zu verhindern, daß erstens Verunreinigungen aus dem Petroleum in die Meßlösungen bzw.

in Petroleum lösliche Stoffe aus den Meßzellen in das Petroleum diffundieren und daß zweitens beim Drucksprung Flüssigkeit aus den Zellen herausspritzt.

Damit die elektrischen Zuleitungen zu den Zellen leicht ausgewechselt werden können, sind sie durch eine durchbohrte Schraube gelegt, die durch den Boden der Druckkammer geführt wird; die Bohrung in der Schraube ist mit Uhu-Plus gut verschlossen.

Auf weiteren Schrauben sind ein Keramik-Schwinger als elektromechanischer Wandler (zum Triggern des Oszillographen) und ein NTC-Widerstand (zur Temperaturmessung) befestigt; ihre elektrischen Zuleitungen sind in gleicher Weise wie die der Meßzellen verlegt.

Der Autoklav ist mit einem Mantel aus PVC umkleidet, so daß zwischen Mantel und Autoklav zur Thermostatierung Wasser strömen kann. Die Temperatur des Autoklaven konnte so auf $\pm$ 0,1°C konstant gehalten werden.

II,2 Berstdruck und Druckabfall

Bei der früher beschriebenen[5] Apparatur wurde Luft in die Meßkammer gepreßt, um den Druck zu erhöhen. Bei einem bestimmten Druck wurde mit einer Stahlnadel die Berstscheibe durchstochen, woraufhin diese nach etwa 1 msec platzte. Zur Vereinfachung der Apparatur wird nun zur Druckerhöhung Petroleum mit einer Flüssigkeitspumpe in die Kammer gepreßt, bis der Druck so hoch ist, daß die Berstscheibe spontan platzt. Da Petroleum im Vergleich zu Luft kaum komprimierbar ist, wird damit bei der

Druckentspannung viel weniger Energie frei, und damit werden die mechanischen Beanspruchungen der Apparatur und die mechanischen Störungen der elektrischen Meßanordnung kleiner.

Das Material der Berstscheiben muß nun so gewählt werden, daß diese bei einem günstigen Druck platzen. Als sehr vorteilhaft erwies sich 0,1 mm dickes Blech aus Zinnbronze.

Bei diesem Material beträgt der Berstdruck p_B, wenn sich auf der Berstscheibe eine Dichtung aus PVC mit abgerundeten Kanten befindet, 55 atm bis 60 atm. Nur bei weniger als 5 % der Experimente verursachen Materialfehler ein früheres Bersten der Membranen.

Abb. 2 zeigt für einen Drucksprung von 55 atm die Änderung der Leitfähigkeit einer $MgSO_4$-Lösung, die der Druckänderung proportional ist. Der Druckabfall ist linear, er erfolgt in 60 µsec.

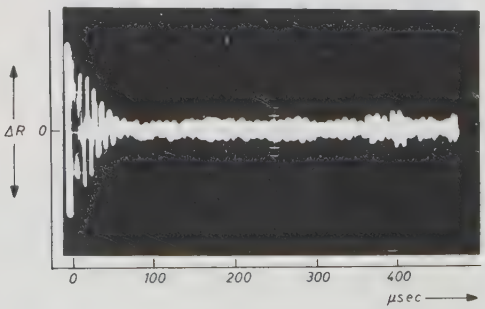


Abb. 2
Druckabfall bei Δp = 55 atm

Weiterhin wurden folgende Materialien für Berstscheiben

verwendet: 0,1 mm dickes Phosphorbronzeblech (p_B = 65 atm), 0,15 mm dickes Phosphorbronzeblech (p_B = 85 atm) und Mylar Polyesterfolie (p_B = 50 atm). Für die verschiedenen Materialien wurden folgende Berstzeiten t_B gefunden: Mylar: t_B = 40 µsec; Phosphorbronze t_B = 50 µsec; Zinnbronze t_B = 50 µsec bis 70 µsec. Bei Scheiben aus Zinnbronze erreicht man die kürzeste Berstzeit, wenn die Scheibe in einer geraden Linie, und die längste, wenn sie in einder s-förmigen Linie platzt. Scheiben aus Phosphorbronze bersten immer in einer geraden Linie in der Richtung, in der das Blech gewalzt wurde.

Wird die Höhe der Druckkammer von 30 mm auf 75 mm geändert, so ändert sich die für den Druckabfall benötigte Zeit nicht, diese hängt vom Material ab, aus dem die Berstscheiben hergestellt sind. Daraus folgt, daß die Geschwindigkeit des Druckabfalls nicht durch die Ausdehnungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit, sondern durch die Berstgeschwindigkeit der Abdeckmembran bestimmt wird.

II,3 Triggern des Oszillographen; das Signal des elektromechanischen Wandlers

Als Anzeigegerät dient ein Oszillograph, der bisher durch den Kontakt der Stahlnadel mit der Berstscheibe getriggert wurde. Zwischen der Herstellung des Kontaktes und dem Bersten der Membran vergeht eine Zeit von etwa 1,5 msec, die sich von Messung zu Messung um ± 0,5 msec ändern kann. Bei sehr schnellen Messungen, bei denen der Kathodenstrahl in weniger als 1 msec

horizontal über den Oszillographenschirm läuft, ist es deswegen nicht möglich, die Verzögerung zwischen Kontakt und Triggern so einzustellen, daß der Ablauf der Reaktion sicher beobachtet werden kann. Um diese Schwierigkeit zu beheben, wurde ein elektromechanischer Wandler in die Druckkammer eingebaut.

Als elektromechanischer Wandler dient eine Kreisscheibe aus polykristallinem Bariumtitanat (Rosalt SI) mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Dicke von 1 mm. Nach dem Sintern und dem Aufbringen von Elektroden auf den Oberflächen wurde das Material permanent polarisiert; erst nach dieser Polarisationsbehandlung treten die piezoelektrischen Eigenschaften des Materials auf. "Piezoelektrizität" nennt man die Erscheinung, daß bei bestimmten kristallinen Materialien bei Kompression elektrische Oberflächenladungen hervorgerufen werden. Die Oberflächenladung ist bei einem bestimmten Kristall der Größe der Druckänderung proportional.

Abb. 3 zeigt das elektrische Signal des Wandlers bei einem Drucksprung von 55 atm, aufgenommen von einem Oszillographen, dessen Eingangswiderstand 10^6 Ohm beträgt. Das Integral des Signals ist etwa $2 \cdot 10^{-2}$ Vsec, für die Oberflächenladung ergibt sich damit:

$$Q = \frac{\int U \, dt}{R} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ Asec}$$

Die Zeitkonstante des exponentiellen Abfalls der Spannung wird durch die Kapazität des Wandlers und den Eingangswiderstand des Oszillographen bestimmt; die Halbwertsbreite ist etwa 1,5 msec. Die Kapazität des Wandlers ist damit

$$C = 1{,}5 \text{ nF}$$

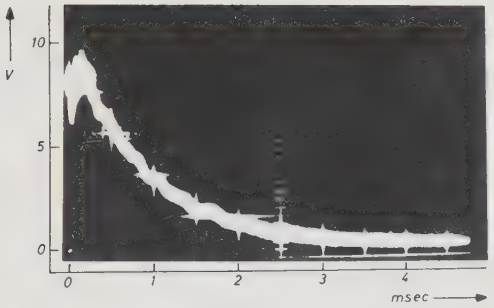


Abb. 3
Signal des piezoelektrischen Kristalls beim Drucksprung

Aus den für Rosalt SI angegebenen Daten:

Piezomodul $d_p = 130 \cdot 10^{-12} \frac{m}{V}$

Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = 900$

berechnen sich diese Größen zu:

$Q = d_p \cdot O \cdot \Delta p = 5 \cdot 10^{-8}$ Asec (O = Oberfläche der Scheibe)

$C = \varepsilon \cdot \varepsilon_o \cdot \frac{O}{d} = 1$ nF (d = Dicke der Scheibe)

$\frac{dQ}{dt}$ ist proportional zu $\frac{dp}{dt}$; bei einem linearen Druckabfall von 55 atm in 60 µsec ergibt sich aus der gemessenen gesamten Oberflächenladung von $2 \cdot 10^{-8}$ Asec:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{2 \cdot 10^{-8} \text{ Asec}}{60 \text{ µsec}} = 0{,}3 \text{ mA},$$

der elektromechanische Wandler stellt also während des Druckabfalls eine Stromquelle der Stärke $i_o = 0{,}3$ mA dar. Ein Teil des Stromes i_1 fließt durch den Eingangswiderstand des Oszil-

lographen R, an dem damit die Spannung $U_1 = i_1 \cdot R$ liegt; der zweite Teil i_2 lädt den Kondensator, den der elektromechanische Wandler bildet, bis zu einer Spannung $U_2 = \frac{1}{C} \cdot \int i_2 dt$ auf. Da $U_1 = U_2$ und $i_o = i_1 + i_2$, folgt damit für die am Eingang des Oszillographen liegende Spannung:

$$0{,}3 \text{ mA} = C \frac{dU}{dt} + \frac{U}{R}.$$

Daraus ergibt sich mit der Randwertbedingung $t = 0$, $U = 0$ für die Zeit des Druckabfalls:

$$U = i_o R \left[1 - \exp\left(\frac{-t}{RC}\right)\right].$$

Das Signal des Wandlers wird zum Triggern des Oszillographen benutzt, wozu eine Spannung von etwa 1 Volt erforderlich ist. Aus den o.a. Messungen und Berechnungen ist zu entnehmen, daß der Wandler diese Spannung bei einem Druckabfall von 55 atm innerhalb von 5 µsec nach dem Beginn des Druckabfalls liefert. Für kleine t folgt aus der vorhergehenden Gleichung

$$U \approx 3 \cdot 10^{-4} \frac{t}{C}; \quad C = 1{,}5 \text{ nF}.$$

Abb. 4 zeigt den anfänglichen Anstieg der Spannung. In etwa 5 µsec ist die Spannung 1 V erreicht. Der Spannung ist eine Schwingung mit der Frequenz 300 kHz überlagert; den Angaben über Rosalt SI ist zu entnehmen, daß dies die Frequenz der Radialschwingung des Wandlers ist.

Zu berücksichtigen ist jedoch, daß die Schallgeschwindigkeit in Petroleum 1500 m sec^{-1} beträgt und daher am Boden der Druckkammer der Druckabfall um 20 µsec gegenüber dem an der Oberfläche des Petroleums verzögert ist. Um den Oszillographen möglichst zu Beginn des Druckabfalls zu triggern, muß der Wand-

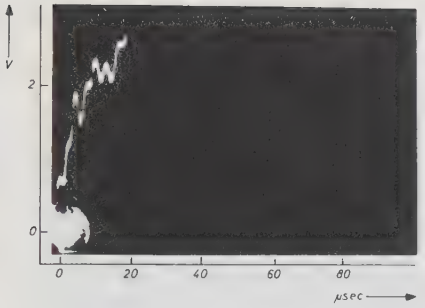


Abb. 4
Anstieg des Signals des piezoelektrischen Kristalls

ler daher über den Meßzellen angeordnet werden.

Die in Teil II beschriebenen Messungen wurden in einem Zeitbereich von etwa 0,1 sec durchgeführt. Da dann eine Verzögerung von 20 µsec nicht ins Gewicht fällt, wurde der Kristall am Boden der Druckkammer angebracht.(siehe Abb. 1).

II,4 Temperaturmessung und Temperatursprung beim Drucksprung

Als Thermometer wurde ein NTC-Widerstand (Negative Temperature Coefficient) in den Autoklaven eingebaut. NTC-Widerstände sind elektrische Widerstände mit stark negativem Temperaturkoeffizienten; die zu ihrer Herstellung verwendeten Materialien gehören zu der Gruppe der Halbleiter. Die Temperaturabhängigkeit eines NTC-Widerstandes kann durch die folgende Gleichung

näherungsweise wiedergegeben werden:

$$R_T = A \exp(B/T),$$

wobei R_T der Widerstand bei der absoluten Temperatur T ist, A eine von den äußeren Dimensionen des Widerstandes und B eine vom NTC-Werkstoff abhängige Konstante ist. Abb. 5 zeigt die gemessene Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes für den benutzten NTC-Widerstand E 209 / P1K von Valvo.

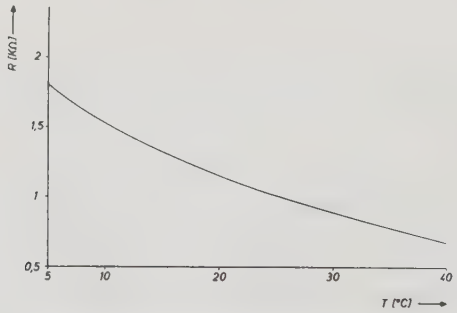


Abb. 5
Temperaturabhängigkeit des NTC-Widerstandes

Der Kurve lassen sich die folgenden Werte entnehmen:

R_{298} = 1012 Ohm
A = 0,55 Ohm
B = 2250 °K

Damit ergibt sich:

$$R_T = 0{,}55 \exp(2250/T) \text{ Ohm}.$$

Bei 25°C nimmt der Widerstand um etwa 27 Ohm, d.h. um etwa 3 % pro Grad zu.

Jede adiabatische Druckänderung eines Systems ist mit einer Temperaturänderung verbunden. Abb. 6 zeigt die Änderung des NTC-Widerstandes bei einem Drucksprung von 60 atm auf 1 atm.

Abb. 6
Änderung des NTC-Widerstandes beim Drucksprung

Man erkennt für die zweite Hälfte der Druckerhöhung die Abnahme des Widerstandes und dann dessen Zunahme beim Drucksprung. Der exponentielle Verlauf der Widerstandsänderung wird durch die von der Wärmekapazität und der thermischen Leitfähigkeit bestimmte Zeitkonstante des NTC-Widerstandes verursacht, die in Flüssigkeiten etwa 0,5 sec beträgt. Die Widerstandsänderung beträgt etwa 27 Ohm, d.h. die Temperatur des Petroleums ändert sich beim Drucksprung um etwa $1^{\circ}C$.

Für die Temperaturänderung ΔT eines Stoffes bei adiabatischer Entspannung um Δp gilt:

$$\Delta T = \frac{\alpha T}{c_p \rho} \Delta p$$

mit ρ = Dichte

α = Thermischer Ausdehnungskoeffizient

c_p = spezifische Wärme bei konstantem Druck.

Für die durch den Drucksprung von 60 atm bedingte Temperaturänderung des Petroleums erhält man also

$$\Delta T = 1^{\circ}C$$

($\rho_{20} = 0{,}77\ g/cm^3$; $\alpha_{20} = 0{,}955 \cdot 10^{-3}/^{\circ}C$; $c_{p_{20}} = 0{,}51\ cal/^{\circ}C$)

und für die Temperaturänderung des Wassers:

$$\Delta T = 0{,}1^{\circ}C$$

($\rho_{20} = 1\ g/cm^3$; $\alpha_{20} = 0{,}207 \cdot 10^{-3}/^{\circ}C$; $c_{p_{20}} = 1\ cal/^{\circ}C$)

Bei einem Drucksprung von 60 atm wird also gleichzeitig ein Temperatursprung von $0{,}1^{\circ}C$ in der untersuchten Lösung erzeugt (vergleiche Gleichung (1)).

II,5 Störungen

Die beim Drucksprung frei werdende Energie wird zum Teil auf den Autoklaven übertragen. Dieser wird dadurch zu Schwingungen angeregt, die im Petroleum und in den Meßzellen Druckschwankungen verursachen. Die Frequenz dieser Schwingung beträgt etwa 30 KHz; sie ändert sich nicht, wenn bei sonst gleichen Abmessungen des Autoklaven die Höhe der Druckkammer verdoppelt wird. Daraus folgt, daß wirklich der Autoklav schwingt und nicht etwa die in der Druckkammer befindliche Flüssigkeitssäule.

Abb. 7 und 9 zeigen das Signal des elektromechanischen Wandlers und Abb. 8 und 10 die Änderung des Widerstandes der

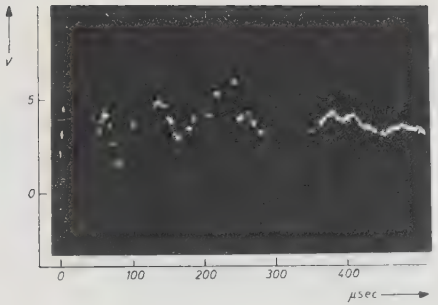


Abb. 7

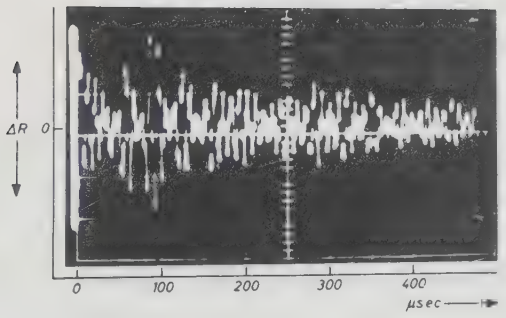


Abb. 8

Signal des piezoelektrischen Kristalls (Abb. 7) und Änderung des Widerstandes der Meßzelle (Abb. 8) bei demselben Drucksprung

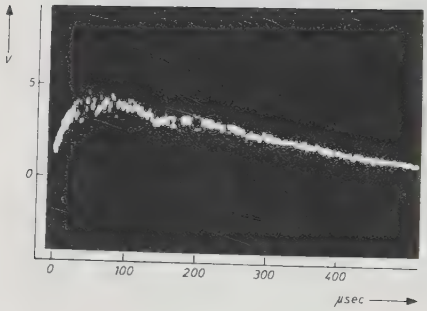


Abb. 9

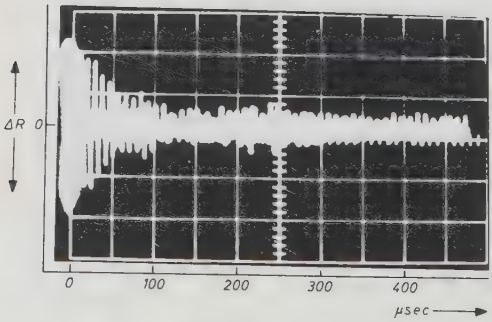


Abb. 10

Signal des piezoelektrischen Kristalls (Abb. 9) und Änderung des Widerstandes der Meßzelle (Abb. 10) bei demselben Drucksprung

Meßzelle beim Drucksprung. Abb. 7 und 8 sowie Abb. 9 und 10 wurden jeweils beim selben Drucksprung an zwei Oszillographen gleichzeitig aufgenommen. Man erkennt deutlich, wie die Druckschwankungen eine Leitfähigkeitsänderung verursachen.

Die Amplitude der Druckschwankungen ist um so kleiner, je langsamer der Drucksprung stattfindet. Daher wurden Berstscheiben aus Zinnbronze verwendet, denn diese hatten von allen untersuchten Materialien die längste Berstzeit (s. Abschn. II,2). Weiterhin läßt sich die Störung verringern, wenn bei der Druckerhöhung weniger Energie im System gespeichert wird. Das läßt sich dadurch erreichen, daß Wasser, dessen Kompressibilität kleiner ist als die des Petroleums, als Drucküberträger verwendet wird. Von der Verwendung von Wasser als Drucküberträger mußte jedoch abgesehen werden, da die Isolierung der elektrischen Zuleitungen dann erhebliche Schwierigkeiten macht. Werden die Zellen elastisch z.B. an den elektrischen Zuleitungen aufgehängt, so können sie an ihrer Aufhängung schwingen, was zu Störungen führt. Werden die Zellen aber starr mit dem Autoklaven verbunden, z.B. am Boden der Druckkammer festgeschraubt, so übertragen sich die Schwingungen des Autoklaven direkt auf die Meßzellen, was eine periodische Änderung des Elektrodenabstandes verursachen kann. Diese Störung läßt sich beseitigen, indem man eine Elektrode als Ringelektrode ausbildet; in den Mittelpunkt dieses Kreises setzt man einen massiven Platinstift als zweite Elektrode. Schwingt nun die Zelle, so bleibt trotzdem der mittlere Elektrodenabstand in erster Näherung konstant[6].

Um die Störungen zu verringern, muß man also dafür sorgen,

daß möglichst wenig Energie beim Drucksprung frei wird und damit der Autoklav möglichst wenig zu Schwingungen angeregt wird. Das erreicht man am einfachsten, indem man die Druckkammer so klein wie möglich macht. Außerdem hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Zellen wie in Abb. 1 aus einem Kunststoffblock zu machen, da der Kunststoff weniger komprimierbar ist als Wasser. Allerdings benetzt die Lösung den Kunststoff (es wurde Makrolon verwendet) nicht sehr gut, wodurch nach dem Drucksprung kurz dauernde Störungen auftreten.

Befinden sich auf den Lösungen unter der Abdeckmembran kleine Luftblasen, so können diese sehr lange schwingen, was zu besonders großen und lang andauernden Störungen (bis zu 10 msec) führt. Ist der Drucksprung größer als 70 atm, so entstehen in der Lösung Kavitationen, die ebenfalls sehr große Störungen verursachen.

Da der Drucksprung mit einem Temperatursprung verbunden ist, findet nach dem Drucksprung zwischen der Elektrolytlösung, dem Material der Meßzellen, dem Petroleum und dem Autoklaven ein Temperaturausgleich statt, der mit einer Widerstandsänderung verbunden ist. Deren Größe wird stark verringert, wenn als Meßzellen Bohrungen in einem Kunststoffblock verwendet werden, der die Druckkammer weitgehend ausfüllt.

II,6 Elektrische Meßanordnung

Abb. 11 zeigt den elektrischen Teil der Meßanordnung. Zwei gleich große Festwiderstände und die beiden Meßzellen bilden

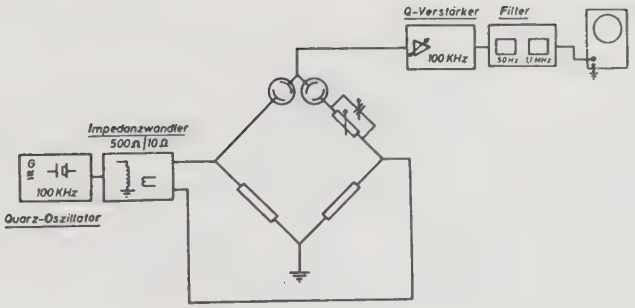


Abb. 11
Schaltbild der Meßbrücke

die vier Arme einer WHEATSTONEbrücke. Da die beiden Zellen nicht genau gleiche Impedanzen haben, werden zum Abgleich der Brücke ein variabler Widerstand und eine variable Kapazität in eine Hälfte des oberen Brückenzweiges geschaltet. Die Brücke wird mit einer 100 KHz Wechselspannung betrieben; diese Frequenz ist erforderlich, um Messungen in einem Zeitbereich kleiner als 10^{-4} sec durchführen zu können. Als Anzeigegerät dient ein Oszillograph.

Der Generator ist ein 100 KHz Quarz Oszillator (Abb. 12). Um die Oberwellen des Oszillators wegzuschneiden, wird das Signal des Schwingkreises über ein 100 KHz-GÖRLER-Filter auf eine Verstärkerstufe und über ein gleiches Filter auf einen Kathodenfolger gegeben, an dem eine variable Spannung von 0 bis 10 V_{eff} abgegriffen werden kann.

Der Klirrfaktor des Generators ist kleiner als 10^{-3}, sein Ausgangswiderstand etwa 500 Ohm. Da der minimale Widerstand der

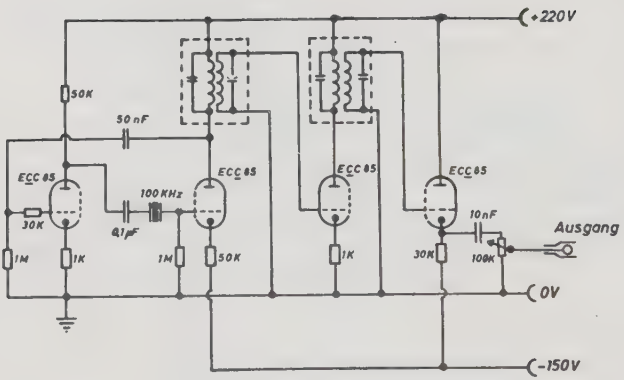


Abb. 12
Schaltung des Quarz-Oszillators

Brücke nur 100 Ohm beträgt, ist ein Impedanzwandler hinter den Generator geschaltet.

Der Impedanzwandler ist ein Spannungsfolger (Abb. 13); er besteht aus einem dreistufigen Verstärker mit einer Gegentakt-Endstufe, dessen Ausgangsspannung negativ auf die Eingangsstufe zurückgekoppelt ist. Um die Ausgangsspannung erdfrei zu erhalten, wird sie über einen Transformator abgegriffen.

Bei den Messungen interessieren nicht die Absolutbeträge der Widerstandsänderungen, sondern nur relative Änderungen; es ist daher nicht erforderlich, die Festwiderstände im unteren Brückenzweig exakt gleich zu machen. Die Meßordnung ist am empfindlichsten, wenn die Widerstände in allen Brückenzweigen gleich groß sind. Aus diesem Grund können die Festwiderstände

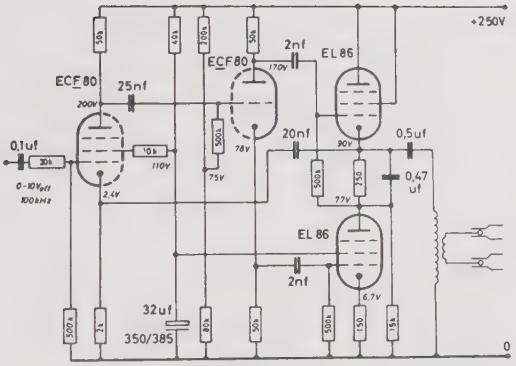


Abb. 13
Schaltung des Impedanzwandlers

ausgewechselt und auf den Widerstand der Meßzellen abgestimmt werden.

Wird nach dem Abgleich der Brücke der Widerstand R einer Meßzelle um ΔR verändert, so mißt man in der senkrechten Brückendiagonalen die Spannung:

$$\Delta U = \frac{U}{2} \frac{\Delta R}{R}$$

wobei U die an der waagerechten Brückendiagonalen angelegte Spannung ist.

ΔU wird schmalbandig verstärkt, um das Signal-Rauschverhältnis zu verbessern. Je schmalbandiger der Verstärker ist, um so größer ist dieses Verhältnis, um so länger ist aber auch die Einschwingdauer t_a, in der die Ausgangsspannung bei einem stu-

fenförmigen Eingangssignal ihren Sollwert erreicht. Zwischen der Bandbreite $\Delta\nu$ und der Einschwingdauer t_a besteht die Beziehung:

$$t_a \approx \frac{2}{\Delta\nu}$$

Die Bandbreite des Verstärkers muß immer so gewählt werden, daß t_a klein gegen die Relaxationszeit der untersuchten Reaktion ist.

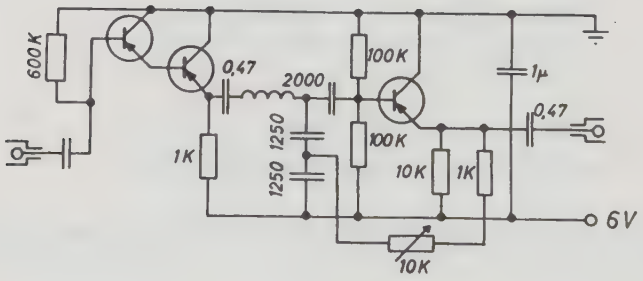


Abb. 14
Schaltung des Schmalbandverstärkers

Als Schmalbandverstärker wird ein Q-Verstärker (Abb. 14) verwendet. Die Eingangstransistoren bilden einen Emitterfolger mit großer Eingangs- und kleiner Ausgangsimpedanz. Über einen Kondensator ist ein Serienresonanzkreis angekoppelt, zwischen dessen Spule und Kondensator das resonanzüberhöhte Signal abgegriffen und auf den Ausgangs-Emitterfolger gegeben wird. Die Rückkopplung des Signals auf den Resonanzkreis geschieht über einen variablen Widerstand, so daß der Verstärkungsfaktor geändert werden kann.

Der Ausgangsspannung sind Störspannungen der Netzfre-

quenz und der Rundfunkfrequenz (1,1 MHz) überlagert; die erste wird durch ein Doppel-T-Filter, die zweite durch einen 1,1 MHz-Resonanzkreis weggeschintten.

Als Anzeigegerät wird ein Tektronix-Oszillograph 535A mit D-Einschub-Verstärker verwendet. Der vom Oszillographen aufgezeichnete Verlauf U(t) wird beobachtet und photographiert.

Die Kinetik der Dehydratation des Ninhydrins

III,1 Ergebnisse aus polarographischen Messungen

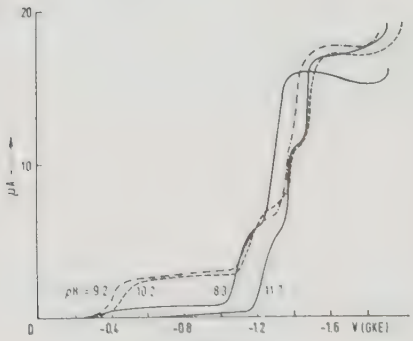
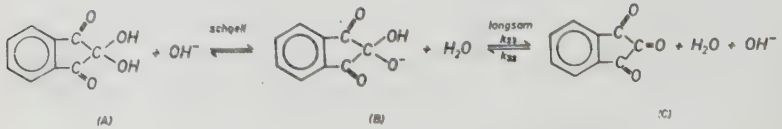


Abb. 15
Stromspannungskurven von Ninhydrin

Bei der polarographischen Reduktion von Ninhydrin (2,2 dihydroxy-1,3 Indandion)[7] tritt in einem Bereich um p_H 9 eine kinetische Vorstufe auf[8, 9], die bei niedrigen und sehr hohen p_H-Werten verschwindet (Abb. 15). HOLLECK und LEHMANN schlugen die folgende Erklärung für diese Stufe vor:

Ninhydrin liegt in diesem p_H-Bereich in drei Formen vor, als Ninhydrin (A), als Ninhydrinanion (B) und in dehydratisierter Form als Indantrion (C).



Für das Gleichgewicht zwischen den Formen A und B gilt:

$$K_S = \frac{c_B \, c_{H^+}}{c_A} = 10^{-8,6} ,$$

so daß unterhalb von $p_H = 8$ im wesentlichen Form A, oberhalb von $p_H = 9$ zur Hauptachse das Anion B vorliegt. Form C ist stets vergleichsweise nur wenig vorhanden und nimmt ab $p_H = 8,6$ noch stark ab, da das Verhältnis $\frac{C}{A}$ p_H-unabhängig ist. Die kinetische Vorstufe wird durch die Reduktion des Ninhydrins über die Form C bedingt, ihre p_H-Abhängigkeit ist durch die vorgelagerte Reaktion in der Lösung bestimmt: Im Bereich von $p_H = p_{K_S}$ ist zwar, wie oben erwähnt, nur wenig C in der Lösung, doch kann das reduzierte C durch das Gleichgewicht $B \rightleftharpoons C + OH^-$ nachgeliefert werden. Bei niedrigen p_H-Werten ist die Konzentration an der Form B zu klein, um die Konzentration der Form C in der Reaktionsschicht auf einem meßbaren Wert zu halten; bei hohen p_H-Werten ist aber die Konzentration der Form C so gering, daß eine Reduktion des Ninhydrins über die Form C nicht möglich ist. Daher wird die Vorstufe nur im Bereich um $p_H = 8,6$ gefunden.

III,2 Die kinetische Gleichung

Mit der im ersten Teil dieser Arbeit beschriebenen Apparatur wurde die Kinetik der Dehydratation des Ninhydrins im Bereich um $p_H = 8,6$ untersucht, die nach den im vorhergehenden Abschnitt referierten Messungen von HOLLECK und LEHMANN über das Ninhydrinanion erfolgt.

In System (1) ist die Geschwindigkeit der Reaktion $B + H_2O \xrightarrow{k_{BA}} A + OH^-$, d.h. der Anlagerung eines Protons an das

Ninhydrinanion, diffusionsbedingt und damit k_{BA} gleich 10^{10} bis 10^{11} M^{-1} sec^{-1}. Dagegen ist die Abspaltung des OH^--Ions vom Ninhydrinanion B $\xrightarrow{k_{BC}}$ C + OH^- langsam, so daß dieser Schritt für die Dehydratation geschwindigkeitsbestimmend ist. Während des Reaktionsablaufes ist daher das erste Gleichgewicht

$$A + OH^- \rightleftharpoons B + H_2O$$

praktisch eingestellt und die Konzentration an Ninhydrin c_A gegeben durch

$$c_A = \frac{c_B}{K_1 \, c_{OH^-}} \qquad (2)$$

mit $K_1 = 10^{5,4}$ M^{-1}.

Das kinetische Gesetz für die Reaktion (1) ist daher:

$$\frac{d(c_A + c_B)}{dt} = \left(1 + \frac{1}{K_1 \, c_{OH^-}}\right) \cdot \frac{dc_B}{dt} = k_{BC} \, c_B + k_{CB} \, c_C \, c_{OH^-} \qquad (3)$$

Nach dem Drucksprung ist das System nicht im Gleichgewicht; die Abweichungen der Konzentrationen von den Gleichgewichtskonzentrationen seien Δc_A, Δc_B, Δc_C, Δc_{OH^-}. Es wird dafür gesorgt, daß das System gepuffert ist und sich daher die Konzentration an Hydroxyl- und Hydroniumionen nach dem Drucksprung nicht mehr ändern. Bezeichnet man die Gleichgewichtskonstanten mit $c_A^{\,o}$, $c_B^{\,o}$, $c_C^{\,o}$, $c_{OH^-}^{\,o}$ so folgt dann aus Gleichung (3):

$$\left(1 + \frac{1}{K_1 \, c_{OH^-}}\right) \frac{d(c_B^{\,o} + \Delta c_B)}{dt} = \qquad (4)$$

$$= -k_{BC}(c_B^{\,o} + \Delta c_B) + k_{CB}(c_C^{\,o} + \Delta c_C)(c_{OH^-}^{\,o} + \Delta c_{OH^-})$$

Nach dem Drucksprung ist: $\frac{d \, c_B^{\,o}}{dt} = 0$.

Für die Gleichgewichtskonzentrationen gilt:

$$- k_{BC}\, c_B^{\,o} + k_{CB}\, c_B^{\,o}\, c_{OH^-}^{\,o} = 0$$

Da die Lösung gut gepuffert ist, gilt:

$$\Delta c_{OH^-} = 0$$

Damit vereinfacht sich (4) zu:

$$1 + \frac{1}{K_1\, c_{OH^-}} \frac{d\, \Delta c_B}{dt} = - k_{BC}\, \Delta c_B + k_{CB}\, c_{OH^-}\, \Delta c_C \qquad (5)$$

Unter Berücksichtigung der Gleichung (2) und der stöchiometrischen Gleichung

$$\Delta c_A + \Delta c_B + \Delta c_C = 0 \qquad (6)$$

folgt daraus:

$$\frac{d \ln \Delta c_C}{dt} = \frac{1}{1 + \frac{1}{K_1\, c_{OH^-}}}\, k_{BC} - c_{OH^-}\, k_{CB}$$

Für die Relaxationszeit dieser Reaktion, in der die Abweichungen der Konzentrationen vom Gleichgewichtswert auf 1/e zurückgegangen sind, gilt also:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{k_{BC}}{1 + \frac{1}{K_1\, c_{OH^-}}} + k_{CB}\, c_{OH^-} \qquad (7)$$

Im Gleichgewicht ist:

$$\frac{c_C\, c_{OH^-}}{c_B} = \frac{k_{BC}}{k_{CB}} = K_2 \; ; \qquad (8)$$

$$\frac{c_B}{c_A \, c_{OH^-}} = K_1; \quad (2) \qquad \frac{c_A}{c_C} = K_H \quad (9)$$

und damit:

$$k_{CB} = k_{BC} \, K_1 \, K_H \tag{10}$$

so daß gilt:

$$\frac{1}{\tau} = k_{BC} \left(\frac{K_1 \, c_{OH^-}}{1 + K_1 \, c_{OH^-}} + K_1 \, K_H \, c_{OH^-} \right) \tag{11}$$

Die Hydratationskonstante K_H wurde aus Amplitudenmessungen zu $K_H \approx 20$ bestimmt. Damit ist der erste Term in der Klammer der Gleichung (11) klein gegen den zweiten, denn:

$$\frac{K_1 \, K_H \, c_{OH^-}}{K_1 \, c_{OH^-}} \, (1 + K_1 \, c_{OH^-}) \gg 1 \tag{12}$$

Damit vereinfacht sich (11) zu:

$$\frac{1}{\tau} = k_{BC} \, K_1 \, K_H \, c_{OH^-}$$

oder

$$\frac{1}{\tau} = k_{CB} \, c_{OH^-} \tag{13}$$

Gleichung (13) besagt, daß die Geschwindigkeit der Dehydratation des Ninhydrins nur bestimmt wird durch den p_H-Wert der Lösung und nicht von der Konzentration des Ninhydrins; gegen die Konzentration der OH^--Ionen aufgetragen sollen die $\frac{1}{\tau}$-Werte auf einer Geraden liegen, die durch den Nullpunkt verläuft.

III,3 Die Änderung des spezifischen Widerstandes der Lösung

Nach dem Drucksprung wird die Gleichgewichtseinstellung konduktometrisch verfolgt.

Die spezifische Leitfähigkeit σ der Lösung ist:

$$\sigma = \frac{1}{1000} \Sigma \Lambda_i c_i \qquad (14)$$

Dabei ist Λ_i die Äquivalentleitfähigkeit und c_i die Äquivalentkonzentration der Ionen i; summiert wird über alle in der Lösung vorhandenen Ionensorten.

In der untersuchten Lösung befinden sich die Ionen H^+, OH^-, B und X^+, das Kation der zugegebenen Base. Die Konzentrationen an H^+- und OH^--Ionen können im allgemeinen gegen die der B -Ionen vernachlässigt werden, so daß aus der Elektroneutralitätsbedingung folgt: $c_B = c_{X^+}$. Gl. (14) vereinfacht sich damit zu:

$$\sigma \approx \frac{1}{1000} c_B (\Lambda_B + \Delta_{X^+}) \qquad (15)$$

Durch eine Änderung des Druckes werden die Gleichgewichte in der Lösung verschoben; dadurch ändern sich die Konzentrationen um Δc_A, Δc_B usw. Bei einer Verschiebung der verschiedenen Gleichgewichtskonstanten um ΔK_ν folgt:

aus (2)

$$\frac{\Delta c_B}{c_B} - \frac{\Delta c_A}{c_A} - \frac{\Delta c_{OH^-}}{c_{OH^-}} = \frac{\Delta K_1}{K_1} \qquad (16)$$

aus (8)

$$\frac{\Delta c_C}{c_C} + \frac{\Delta c_{OH^-}}{c_{OH^-}} - \frac{\Delta c_B}{c_B} = \frac{\Delta K_2}{K_2} \qquad (17)$$

und aus (9)

$$\frac{\Delta K_1}{K_1} + \frac{\Delta K_2}{K_2} = - \frac{\Delta K_H}{K_H} \qquad (18)$$

Für die Änderung des Dissoziationsgleichgewichts des Wassers gilt:

$$\frac{\Delta c_{H^+}}{c_{H^+}} + \frac{\Delta c_{OH^-}}{c_{OH^-}} = \frac{\Delta K_W}{K_W} \qquad (19)$$

Weiterhin gilt die stöchiometrische Gleichung (6) und die Elektroneutralitätsbedingung

$$\Delta c_B + \Delta c_{OH^-} = \Delta C_{H^+} + \Delta c_{X^+} \qquad (20)$$

Wird das p_H der Lösung durch eine vollständig dissoziierte Base, z.B. Natronlauge, eingestellt, so ist

$$\Delta c_{X^+} = \Delta c_{Na^+} = 0$$

Damit läßt sich das Gleichungssystem (6), (16), (17), (19) und (20) lösen. Mit den Vernachlässigungen*)

$$c_{H^+},\ c_{OH^-},\ c_C \ll c_A,\ c_B \qquad (21)$$

die im Bereich der Messungen berechtigt sind, folgt:

$$\frac{\Delta c_C}{c_C} = - \frac{\Delta K_H}{K_H} \qquad (22)$$

Nach dem Drucksprung ist das Gleichgewicht (2) sofort eingestellt d.h. es gilt:

*) Die Abschätzung $c_C \ll c_B$ wird aus spektroskopischen Messungen nahegelegt.

$$\frac{\Delta c_B}{c_B} - \frac{\Delta c_{OH^-}}{c_{OH^-}} = \frac{\Delta c_A}{c_A} \qquad (23)$$

während sich die Konzentration an C langsam auf ihren Gleichgewichtswert einstellt. Diese Änderung von c_C ist mit einer Änderung von c_B um $\Delta^* c_B$ verbunden, die sich nach (6) und (23) berechnet zu:

$$\frac{\Delta^* c_B}{c_B} = - \frac{c_{OH^-}}{c_A c_B} \Delta c_C$$

wenn man berücksichtigt, daß $\Delta c_B = - \Delta c_{OH^-}$, da keine anderen Ionen an der Reaktion beteiligt sind. (Δc_{H^+} kann für $p_H > 8$ gegen Δc_{OH^-} vernachlässigt werden.)

Daraus folgt mit (22)

$$\frac{\Delta^* c_B}{c_B} = \frac{K_2}{c_A} \frac{\Delta K_H}{K_H} \qquad (24)$$

Wird also durch einen Drucksprung der Gleichgewichtszustand des Systems (1) verschoben, so ist die Einstellung des Gleichgewichtes $B \rightleftharpoons C + OH^-$ mit einer Änderung der Konzentration an B verbunden, die durch die Gleichung (24) bestimmt ist. Für die mit dieser Einstellung verbundene Leitfähigkeitsänderung folgt aus Gleichung (15):

$$\frac{\Delta^* \sigma}{\sigma} = \frac{\Delta^* c_B}{c_B} \cdot \frac{\Lambda_B - \Lambda_{OH^-}}{\Lambda_B + \Lambda_{Na^+}}$$

Der Quotient aus den Äquivalentleitfähigkeiten ist etwa gleich -1, so daß die Änderung der Leitfähigkeit im wesentlichen durch Gleichung (24) gegeben ist. Setzt man in diese Gleichung Zahlenwerte ein, so ergibt sich

$$\left|\frac{\Delta^*\sigma}{\sigma}\right| < 10^{-5}\,\frac{\Delta K_H}{K_H} < 5 \cdot 10^{-7} \qquad (25)$$

Mit der benutzten Apparatur kann eine so kleine Änderung der Leitfähigkeit nicht bestimmt werden. Um diese Änderung zu vergrößern, wurde zur Einstellung des p_H-Wertes der Lösung eine Base benutzt, deren p_K etwa dem p_H der Lösung entsprach. Die Base liegt dann etwa zur Hälfte in Form der Base und zur Hälfte in Form der korrespondierenden Säure vor; damit ist das System gepuffert und

$$\Delta c_{OH^-} = 0 \qquad (26)$$

Da Ninhydrin sehr reaktionsfreudig ist, stand als Base mit geeignetem p_K nur Triäthanolamin zur Verfügung, für das das Dissoziationsgleichgewicht gegeben ist durch

$$K_T = \frac{c_T\, c_{H^+}}{c_{TH^+}} = 10^{-7,9} \qquad (27)$$

dabei ist T geschrieben für Triäthanolamin.
Für die spezifische Leitfähigkeit gilt wieder (15), sie ändert sich also nicht wesentlich, wenn Triäthanolamin statt Natronlauge verwendet wird.

Neben den Gleichungen (6), (16), (17) und (19) sowie Gleichung (20), wenn TH^+ für X^+ eingesetzt wird, muß nun weiterhin die stöchiometrische Gleichung berücksichtigt werden:

$$\Delta c_T + \Delta c_{TH^+} = 0 \qquad (28)$$

und nach Gleichung (27)

$$\frac{\Delta c_T}{c_T} + \frac{\Delta c_{H^+}}{c_{H^+}} - \frac{\Delta c_{TH^+}}{c_{TH^+}} = \frac{\Delta K_T}{K_T} \qquad (29)$$

Nach dem Drucksprung gilt wieder Gleichung (23) und dazu jetzt Gleichung (26). Das Gleichgewicht (27) ist ebenfalls unmittelbar nach dem Drucksprung eingestellt. Die Änderung von c_B, die durch die Einstellung des Gleichgewichtes $B \rightleftharpoons C + OH^-$ bedingt ist, kann damit berechnet werden.

Für den Sonderfall, daß die eingewogene molare Konzentration an Ninhydrin gleich der an Triäthanolamin ist, folgt aus der numerischen Rechnung:

$$\frac{\Delta^* c_B}{c_B} = \frac{1}{K_H} \left\{ -0{,}75 \frac{\Delta K_1}{K_1} - 0{,}7 \frac{\Delta K_2}{K_2} + 0{,}25 \frac{\Delta K_W}{K_W} - 0{,}25 \frac{\Delta K_T}{K_T} \right\} \qquad (30)$$

Für die mit $\Delta^* c_B$ verbundene Änderung der Leitfähigkeit folgt nun unter Berücksichtigung von (15), (20) und (26):

$$\frac{\Delta^* \sigma}{\sigma} = \frac{\Delta^* c_B}{c_B} \qquad (31)$$

Wären die Reaktionsvolumina und damit die ΔK_ν bekannt, so ließe sich aus Gleichung (31) die Größe von K_H berechnen, wenn $\frac{\Delta\sigma}{\sigma}$ gemessen wird. Für eine Abschätzung wird nun angenommen, daß

$$\frac{\Delta K_1}{K_1}, \frac{\Delta K_2}{K_2}, \frac{\Delta K_T}{K_T} \ll \frac{\Delta K_W}{K_W} \qquad (32)$$

da bei einer Änderung von K_1, K_2 und K_T die Anzahl der Ionen konstant bleibt, bei einer Verschiebung von K_W jedoch Ionen gebildet werden bzw. verschwinden.

Ist die eingewogene molare Konzentration an Ninhydrin gleich der an Triäthanolamin, so ergibt sich damit für eine Abschätzung von K_H:

$$K_H \frac{\Delta^* \sigma}{\sigma} \approx 0{,}25 \frac{\Delta K_W}{K_W} \qquad (33)$$

Analog zu Δc_C läßt sich auch Δc_B berechnen, die Änderung der Konzentration an B, wenn der auf das System ausgeübte Druck geändert wird. Für den gleichen Sonderfall wie bei der Gleichung (30) ergibt sich:

$$\frac{\Delta c_B}{c_B} = 0{,}35\,\frac{\Delta K_1}{K_1} - 0{,}35\,\frac{\Delta K_W}{K_W} + 0{,}35\,\frac{\Delta K_T}{K_T} \qquad (34)$$

Auch hier gilt wieder:

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \frac{\Delta c_B}{c_B}$$

Mit der Annahme (33) folgt dann:

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = -0{,}35\,\frac{\Delta K_W}{K_W} \qquad (35)$$

Gleichung (35) bestimmt die durch die Verschiebung der chemischen Gleichgewichte bedingte Änderung der Leitfähigkeit, wenn der Druck auf das System geändert wird.

Für einen Drucksprung von 55 atm gilt $\Delta T = 0{,}1^{\circ}C$ (vergl. Kap. II,4). Aus Gleichung (I,1) folgt mit $\Delta H_W = 13520$ cal/mol und $\Delta V_W = -23{,}5$ cm^3/mol

$$\frac{\Delta K_W}{K_W} \approx 0{,}06 \qquad (36)$$

Damit folgt aus Gleichung (35):

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} \approx -2 \cdot 10^{-2} \qquad (37)$$

Wenn man annimmt, daß die die Leitfähigkeit beeinflussenden physikalischen Effekte kompensiert werden können (vergl. Kap I,2), so kann $\frac{\Delta\sigma}{\sigma}$ gemessen werden; da Gleichung (35) mit den gleichen Vernachlässigungen wie Gleichung (33) gewonnen wurde, läßt sich damit die Zulässigkeit der gemachten Abschätzungen prüfen.

III,4 Meßergebnisse

Im Bereich um p_H = 8,5 wurden 0,1 n und 0,01 n Ninhydrinlösungen untersucht. Die obere Grenze des Konzentrationsbereiches wird durch die Löslichkeit des Ninhydrins bestimmt; bei verdünnteren als 0,01 n Lösungen waren die Meßergebnisse nicht mehr reproduzierbar. Der p_H-Wert der Lösung wurde mit Triäthanolamin als Base eingestellt. Die relative Konzentrationsänderung durch die relaxierende Reaktion ist kleiner als 10^{-3}, die Lösung ist daher gut gepuffert, wenn die Konzentration des Triäthanolamin nicht wesentlich kleiner als die des Ninhydrin ist.

Nach Gleichung (13) soll die Auftragung der gemessenen $\frac{1}{\tau}$-Werte gegen die OH^--Ionen-Konzentration der Lösung eine Gerade ergeben. Abb. 16 zeigt diese Auftragung.

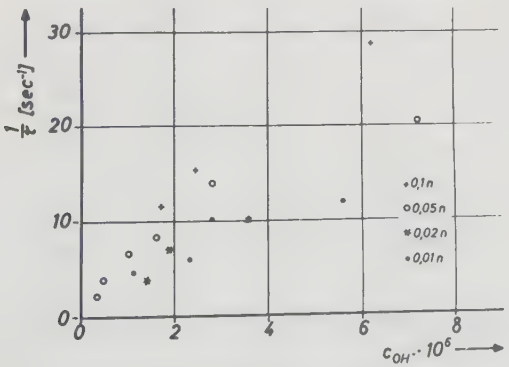


Abb. 16
$\frac{1}{\tau}$ gegen 10^6 c_{OH^-} für verschieden konzentrierte Ninhydrinlösungen

Man sieht, daß die Relaxationszeiten abhängig sind von der Ninhydrinkonzentration; je höher diese Konzentration bei gleichem p_H-Wert ist, um so größer ist auch $\frac{1}{\tau}$.

Zunächst wurde untersucht, ob die Relaxationszeiten von der zugegebenen Base beeinflußt werden. Da, wie bereits erwähnt, Ninhydrin sehr reaktionsfreudig ist und keine weitere Base mit geeignetem p_K zur Verfügung stand, wurden zur Einstellung des p_H-Wertes Mischungen von Triäthanolamin und Natronlauge verwendet; d.h. bei gleichem p_H der Lösung und gleicher Konzentration an Ninhydrin wurde die Konzentration an Triäthanolamin variiert.

In Tabelle I sind die Meßergebnisse zusammengefaßt, die mit 0,1 n und 0,05 n Ninhydrinlösungen erhalten wurden. Dabei ist

c_1 die Konzentration an Ninhydrin,

c_2 die Konzentration an Triäthanolamin,

c_3 die Konzentration an Natronlauge,

c_4 die Konzentration an OH^--Ionen,

c_5 die Konzentration an undissoziiertem Ninhydrin (A).

Die Abbildungen 17 und 18 zeigen die Auftragung der Meßergebnisse für je eine Konzentration an Ninhydrin. Bei den Messungen, die durch einen kleinen Kreis (o) bezeichnet sind, wurde reines Triäthanolamin, bei denen, die durch eine kleine Kreisscheibe (•) bezeichnet sind, Mischungen von Natronlauge und Triäthanolamin verwendet. Im Bereich der Meßgenauigkeit sind die Relaxationszeiten unabhängig von der zugegebenen Base, d.h. der Reaktionsablauf ist nicht durch Triäthanolamin katalysiert. Damit entfällt auch die Annahme einer generellen Säure-Base-Katalyse als Grund für die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktions-

Tabelle I

$10^2\ c_1$	$10^2\ c_2$	$10^2\ c_3$	p_H	$\frac{1}{\tau}\ sec^{-1}$	$10^6\ c_4$	$10^2\ c_5$
10	9	0	8,26	11,4	1,8	7,0
10	10	0	8,32	12,8	2,1	6,6
10	50	0	8,79	29,0	6,2	3,9
10	10	1,25	8,34	19,0	2,2	6,5
10	10	2,5	8,71	30,0	5,1	4,4
10	10	5	8,98	41,0	9,55	3,1
5	0,5	0	7,57	1,7	0,4	4,6
5	1	0	7,69	3,8	0,5	4,4
5	2,5	0	8,00	6,5	1,0	4,0
5	5	0	8,21	8,6	1,6	3,6
5	9	0	8,45	14,0	2,8	3,0
5	40	0	8,87	20,7	7,4	1,75
5	5	0,5	8,46	14,3	2,9	2,9
5	5	1,25	8,74	20,0	5,5	2,1
5	9	2,5	9,05	30,0	11,3	0,5

geschwindigkeit, da diese vom p_K der zugegebenen Base abhängig ist[10].

In Abb. 19 und 20 sind die Meßergebnisse für 0,02 n und für 0,01 n Ninhydrinlösungen aufgetragen; Tabelle II enthält die Konzentrationsangaben für diese Messungen.

Jeder einzelne Meßpunkt wurde durch Mittelung aus wenigstens 10 Messungen gewonnen, um einen hinreichend kleinen Meß-

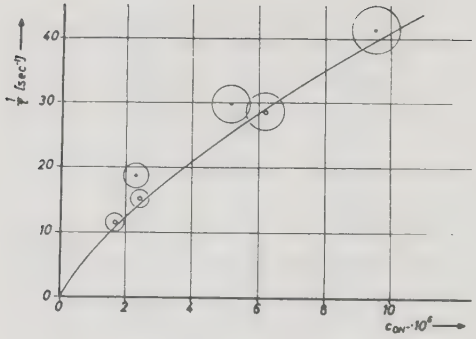


Abb. 17

$\frac{1}{\tau}$ gegen 10^6 c_{OH^-} für 0,1 n Ninhydrinlösungen

Bei Abb. 17 bis Abb. 20 sind die ausgezogenen Kurven berechnet. o = verwendete Base Triäthanolamin; ● = verwendete Base: Mischung aus Triäthanolamin und Natronlauge.

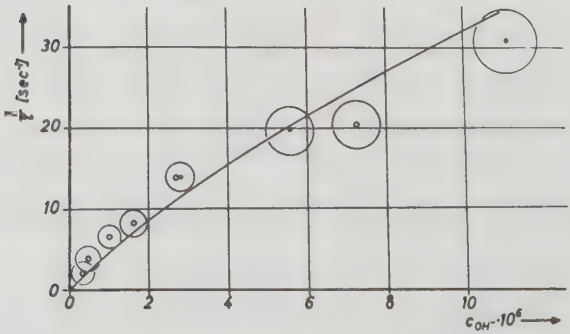


Abb. 18

$\frac{1}{\tau}$ gegen 10^6 c_{OH^-} für 0,05 n Ninhydrinlösungen

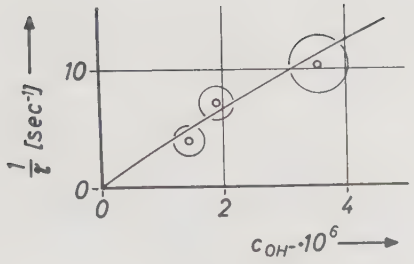


Abb. 19
$\frac{1}{\tau}$ gegen 10^6 c_{OH^-} für 0,02 n Ninhydrinlösung

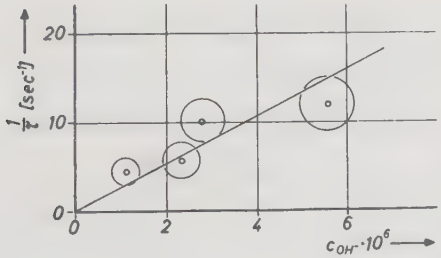


Abb. 20
$\frac{1}{\tau}$ gegen 10^6 c_{OH^-} für 0,01 n Ninhydrinlösung

fehler zu erhalten. So viele Messungen waren erforderlich, da die relative Widerstandsänderung sehr klein war (s.o.) und die Messungen außerdem durch zwei Effekte gestört wurden:

1. Ninhydrin wandelt sich im untersuchten p_H-Bereich langsam in o-carboxy-Mandelsäure um[11], wodurch sich der Widerstand der Lösung ändert.
2. Den Messungen sind Apparate-Effekte überlagert, die durch

Tabelle II

$10^2\ c_1$	$10^2\ c_2$	$10^2\ c_3$	p_H	$\frac{1}{\tau}\ sec^{-1}$	$10^6\ c_4$	$10^2\ c_5$
1	1	0	8,02	5,0	1,05	0,79
1	1,5	0	8,36	6,4	2,3	0,64
1	2,5	0	8,45	10,4	2,8	0,59
1	5	0	8,75	12,0	5,6	0,42
2	2	0	8,17	3,9	1,45	1,5
2	2,5	0	8,28	1,7	1,9	1,35
2	4,5	0	8,55	10,0	3,55	1,2

thermische Ausgleichsvorgänge verursacht werden. Diese Effekte konnten nicht vollständig durch Gegenschalten einer Kompensationszelle eliminiert werden.

Die Messungen lassen sich deuten, wenn man annimmt, daß die Reaktion autokatalysiert ist. Für k_{CB} aus Gleichung (13) gilt dann:

$$k_{CB} = k_o + \Sigma\, k_\nu\, c_\nu; \quad \nu = A, B, C$$

Dabei folgt aus den Meßergebnissen:

$$\begin{aligned} k_o &= 2{,}4 \cdot 10^6\ M^{-1}\ sec^{-1} \\ k_A &= 6 \cdot 10^6\ M^{-2}\ sec^{-1} \\ k_B &= k_C = C \end{aligned} \qquad (38)$$

Damit ist:

$$\frac{1}{\tau} = (2{,}4 \cdot 10^6\ c_{OH^-} + 6 \cdot 10^6\ c_{OH^-}\ c_A)\ sec^{-1}$$

Die Abbildungen 17 bis 20 zeigen die so berechneten Kurven ver-

glichen mit den Meßwerten. Im Rahmen der Meßgenauigkeit ist die Übereinstimmung gut.

Für k_{BC}, die Geschwindigkeitskonstante für den Zerfall des Ninhydrins, gilt:

$$k_{BC} = k_{CB} K_1^{-1} K_H^{-1} \qquad (10a)$$

K_H wurde nach Gleichung (33) bestimmt. Die Änderung der Leitfähigkeit wurde gemessen zu:

$$\frac{\Delta^* \sigma}{\sigma} = 7 \cdot 10^{-4}$$

Daraus folgt mit (36):

$$K_H = 22$$

Um die für die Herleitung der Gleichung (33) benutzten Näherungen zu prüfen, wurde die gesamte Leitfähigkeitsänderung nach Gleichung (37) gemessen. Es ergab sich:

$$\frac{\Delta \sigma}{\sigma} = 1{,}3 \cdot 10^{-2} \text{ (berechnet: } 2 \cdot 10^{-2})$$

Diese Messung ist nicht genau, da die physikalischen Effekte nicht exakt kompensiert werden können. Daher ist die Übereinstimmung zwischen dem gemessenen und dem berechneten Wert befriedigend. Mit $K_H = 22$ und (38) folgt aus (10a):

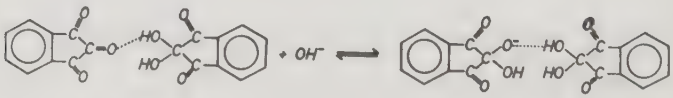
$$k_{BC} = k_o' + k_A' c_A \qquad (39)$$

mit $k_o' = 0{,}45 \text{ sec}^{-1}$

und $k_A' = 1{,}2 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$

Die Gleichungen (38) und (39) besagen, daß die Reaktion $B \rightleftarrows C + OH^-$ durch das undissoziierte Ninhydrin katalysiert wird. Der Katalysemechanismus kann auf folgende Weise gedeutet werden:

Ein Ninhydrinmolekül und ein Triketoindanmolekül können unter Bildung einer Wasserstoffbrückenbindung zu einem Komplex zusammentreten:



Die Doppelbindung am 2-C-Atom des Triketoindans wird dadurch gelockert, so daß sich ein OH^--Ion dort leichter anlagern kann, woraufhin der Komplex wieder dissoziiert.

Zusammenfassung

Die von STREHLOW und BECKER[6] entwickelte Drucksprungapparatur wurde in verschiedener Hinsicht verbessert.

1) Die Empfindlichkeit der Apparatur wurde erhöht. Im Verlauf dieser Arbeit konnten Relaxationszeiten von Reaktionen, die eine relative Widerstandsänderung von nur $5 \cdot 10^{-5}$ verursachten, mit einer Genauigkeit von 20 % bestimmt werden. Zur Erzielung dieser Empfindlichkeit mußte ein Schmalbandverstärker verwendet werden, um das Signal - Rausch - Verhältnis zu verbessern. Der zeitliche Anwendungsbereich der Methode wird durch die Einschwingdauer des Verstärkers bestimmt, die bei dem verwendeten Verstärker etwa 1 msec betrug. Für größere relative Widerstandsänderungen bestimmt die für den Drucksprung benötigte Zeit den Anwendungsbereich.

2) Der Druck wurde nicht mehr durch Preßluft, sondern mit einer Flüssigkeitspumpe unter Verwendung von Petroleum als Drucküberträger erzeugt. Dadurch wird beim Drucksprung weniger Energie frei, und die mechanischen Störungen werden verringert. Der Druckabfall wird durch die Geschwindigkeit bestimmt, mit der die Berstscheibe platzt; bei einem Drucksprung von 55 atm wurde ein linearer Druckabfall in 60 µsec erzielt.

3) Die lang andauernden Störungen, die insbesondere durch thermische Ausgleichvorgänge verursacht werden, konnten durch Verwendung von Meßzellen aus Makrolon anstelle von Glas verringert werden.

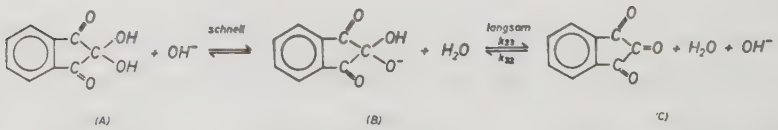
4) Zur besseren Temperaturmessung wurde ein NTC-Widerstand in

die Druckkammer eingebaut; damit konnte auch der mit dem Drucksprung verbundene Temperatursprung direkt gemessen werden.

5) Bei der Untersuchung des Druckabfalls und bei der Messung von sehr kurzen Relaxationszeiten ist es erforderlich, daß möglichst bald nach Beginn des Druckabfalls der Oszillograph zur Registrierung der Widerstandsänderung getriggert wird. Daher wurde ein piezoelektrischer Kristall als elektromechanischer Wandler in die Druckkammer eingebaut. Das elektrische Signal des Wandlers erreicht innerhalb von 5 µsec eine Spannung von 1 Volt, mit der der Oszillograph sicher getriggert werden kann.

Mit der so verbesserten Apparatur wurde die Kinetik der Dehydratation des Ninhydrins (A) zum Triketoindan (C) im Bereich um $p_H = 8{,}5$ untersucht.

Die Dehydratation des Ninhydrins erfolgt über das Ninhydrinanion (B)



Geschwindigkeitsbestimmend ist die Abspaltung des Hydroxylions vom Ninhydrinanion. Dieser Schritt wird durch das undissoziierte Ninhydrin katalysiert; für den Katalysemechanismus wird eine Deutung vorgeschlagen.

Die Geschwindigkeitskonstante k_{CB} wurde bestimmt zu

$$k_{CB} = k_o + k_A \, c_A$$

mit $k_o = 2{,}4 \cdot 10^6 \; M^{-1} \; sec^{-1}$

und $k_A = 6 \cdot 10^6 \; M^{-2} \; sec^{-1}$

Aus der Größe der Widerstandsänderung konnte die Hydratationskonstante des Ninhydrins berechnet werden (s.u.):

$$K_H = \frac{c_A}{c_C} = 22$$

Damit folgt für die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion:

$$k_{BC} = k_o' + k_A' \, c_A$$

mit $k_o' = 0{,}45 \; sec^{-1}$

und $k_A' = 1{,}2 \; M^{-1} \; sec^{-1}$

Wird der p_H-Wert der Lösung durch eine vollständig dissoziierte Base eingestellt, so ändert sich der Widerstand der Lösung durch eine Verschiebung des Hydratationsgleichgewichtes nur geringfügig. Es gilt dann:

$$\frac{\Delta R}{R} < 5 \cdot 10^{-7}$$

Eine so kleine Widerstandsänderung kann mit der beschriebenen Apparatur nicht mehr gemessen werden. Um diese Widerstandsänderung zu vergrößern, wird der p_H-Wert der Lösung mit einer Base eingestellt, deren p_{K_s} etwa gleich dem p_H der Lösung ist. Damit ist die Lösung gepuffert und es gilt:

$$\frac{\Delta R}{R} \approx \frac{1}{K_H} \frac{\Delta K_W}{K_W} \qquad (K_W = c_{OH^-} \cdot c_{H^+})$$

Aus der gemessenen Widerstandsänderung wurde K_H berechnet.

Mit der verbesserten Drucksprungapparatur war es also möglich, die sehr kleinen Effekte der autokatalysierten Hydratation des Ninhydrins zu messen und den Mechanismus der Hydratation aufzuklären.

Literatur

1) H. HARTRIDGE and F.J. ROUGHTON, Proc. Royal Soc. A 376 (1923).

2) z.B. H. STREHLOW, in Technique of Organic Chemistry VIII/II, 799 (1963), New York and London, Herausgeber A. WEISSBERGER.

3) z.B. G. PORTER, ibid. Seite 1055.

4) z.B. M. EIGEN und L. de MAEYER, ibid. Seite 895.

5) H. STREHLOW und M. BECKER, Z. Elektrochem. 63, 457 (1959) siehe auch: H. STREHLOW und H. WENDT, Inorg. Chem. 2, 6 (1963).

6) J. MIJNLIEFF, persönliche Mitteilung.

7) Zum Verhalten des Ninhydrins siehe: D.J. McCALDIN, Chem. Rev. 60, 39 (1960).

8) A.K. VLCEK, E. SPALEK und L. KRATKY, Coll. Czech. Chem. Commun. 15, 340 (1950).

9) L. HOLLECK und O. LEHMANN, Ber. Bunsenges. 67, 609 (1963).

10) R.P. BELL, J.C. CLUNIE, Trans. Faraday Soc. 48, 439 (1952).

11) G. MEIKONIAN und L. HOLLECK, Z. Elektrochem. 64, 1210 (1960).

Lebenslauf

Am 16. November 1937 wurde ich, Wilhelm KNOCHE, als zweites Kind des Gerbers Wilhelm KNOCHE und seiner Ehefrau Elfriede, geb. GRÄF, in Mettmann bei Düsseldorf geboren. Ich besuchte in Mettmann vier Jahre die Volksschule und daran anschließend neun Jahre das neusprachliche Gymnasium in Mettmann, an dem ich im März 1957 das Reifezeugnis erhielt.

Im Sommersemester 1957 begann ich mit dem Studium der Physik an der Universität Göttingen. Ich blieb dort während meines gesamten Studiums. Die Diplom-Vorprüfung bestand ich im Februar 1960.

Meine Diplomarbeit "Experimentelle Untersuchungen zur Struktur der elektrochemischen Doppelschicht" fertigte ich unter der Leitung von Herrn Professor STREHLOW am Max-Planck-Institut für physikalische Chemie in Göttingen an. Die Diplomprüfung legte ich im Mai 1962 ab. Während meines Studiums belegte ich Vorlesungen und Übungen insbesondere bei den Herren Professoren FLAMMERSFELD, GLEMSER, HILSCH, JOST, LÜDERS, MAYER, RICHERT, STREHLOW, C. WAGNER.

Die vorliegende Arbeit wurde anschließend im Max-Planck-Institut für physikalische Chemie in Göttingen unter der Leitung von Herrn Professor STREHLOW durchgeführt.